$$y_{254} - y_0 = 2{,}3891 - 2{,}3359 = 0{,}0532 > 0{,}0030;$$
$$y_{254} - y_{163} = 2{,}3891 - 2{,}3771 = 0{,}0120 > 0{,}0029;$$
$$y_{163} - y_0 = 2{,}3771 - 2{,}3359 = 0{,}0412 > 0{,}0029.$$

Таким образом, различие между всеми результатами, полученными при измерении диэлектрической проницаемости моторного масла SAE 10W-40, являются значимыми.

Выводы. В данной статье показана возможность применения диэлектрической проницаемости как комплексного показателя, характеризующего изменение физико-химических свойств масла при его эксплуатации, установлено влияние такого фактора как время наработки масла на значение его диэлектрической проницаемости. Результаты, полученные при использовании резонансного метода, для измерения диэлектрической проницаемости масла значимо отличаются друг от друга. Ошибка эксперимента составляет $0{,}3 \cdot 10^{-3}$.

Список литературы: 1. ГОСТ 6581 – 75. Материалы. Электроизоляционные жидкости. Методы электрических испытаний. – Введ. 01.01.88. **2.** *Койков С.Н.* Физика диэлектриков. Л.: Химия, 1974. **3.** *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. Высшая школа. 1978

Поступила в редколлегию 25.09.06.

УДК 543.062: 621.1

М. Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, НТУ „ХПІ”,
Г. В. КАМАРЧУК, канд. фіз.-мат. наук, ФТІНТ

МАТЕРІАЛИ ГАЗОЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ СЕНСОРІВ

Проанализированы теоретические предпосылки создания чувствительных элементов газовых сенсоров, предназначенных для контроля основных классов одорантов воздушной среды. Проведена классификация сенсорных элементов по способам формирования информационно-

го отклика, селективности и ресурсу работы. Сформулированы рабочие гипотезы по способам увеличения чувствительности сенсорных элементов за счет использования новых мезоскопических, оксидных и металлических материалов.

Theoretical perquisites for creation of gas sensors sensitive elements applied to control general components of environmental gas media have been analyzed. Sensitive elements classification based on methods of response formation, selectivity and period of operation has been performed. Work hypothesis for sensitive elements sensitivity increase by means of new mesoscopic, oxide and metal materials utilization have been formulated.

Вступ. Хімічні сенсори – один з найефективніших засобів діагностики стану довкілля, контроля фізіологічного стану людини та якості продуктів харчування. Останнім часом інтенсивно розвиваються дослідження, спрямовані на створення нових матеріалів **з** високою селективною чутливістю до окремих типів молекул. Розв'язанню цієї проблеми присвячено численні огляди та монографії [1 – 7], в яких значну увагу приділено фундаментальним уявленням про механізм адсорбції та електронні властивості поверхні матеріалів, головним чином оксидних. Але пошук чутливих матеріалів сенсорів, як і способів реєстрації відгуку, ще далеко не вичерпаний, тому суттєвий науково-практичний інтерес становить як подальший розвиток теоретичних уявлень, так і новітні напрацювання в цьому напрямку.

Класичні підходи. Зазвичай газочутливими елементами сенсорних структур є напівпровідникові оксиди металів WO_3, SnO_2, ZnO, In_2O_3 та ін, здатність яких детектувати молекули у газовій фазі обумовлена їх фундаментальними фізичними та хімічними властивостями. Електрична провідність широкозонних напівпровідників при температурах 300-800 К суттєво залежить від стану поверхні оксидів, на яких перебігають окисно- відновні реакції. Хімічні властивості поверхні також відіграють суттєву роль у формуванні механізму газочутливості, оскільки їй притаманні високі адсорбційні властивості та реакційна здатність, обумовлені наявністю вільних електронів у зоні провідності, поверхневих та об'ємних кисневих вакансій, а також активного хемосорбованого кисню [8].

У традиційних газових сенсорах резистивного типу механізм газової чутливості включає процеси хемосорбції на поверхні, що у випадку напівпровідників супроводжуються зміненням концентрації носіїв заряду в їх об'ємі. Сенсорний відгук формується як результат об'ємної зміни електропровідності полікристалічного матеріалу, при цьому стан міжзеренних контактів у полікристалічній системі робить суттєвий внесок у

величину електропровідності. Такі системи виключно чутливі до присутності в атмосфері слідових кількостей молекул окисників або відновників. З огляду на вищенаведене нами вбачається вельми перспективним застосування як електродних матеріалів речовин з максимально можливою площею міжзеренних меж, до яких слід віднести, в першу чергу, так звані “металеві стекла”, тобто аморфні метали. З цієї ж точки зору застосування монокристалічних зразків, зокрема ниткоподібних кристалів і деревоподібних відгалужень (вусів та дендритів), не є доцільним.

Водночас інформація про склад газової фази є досить обмеженою внаслідок низької селективності адсорбційних процесів. Численні роботи з покращення сенсорних параметрів матеріалів спрямовані на оптимізацію електронних властивостей або адсорбційної здатності матеріалу [9]. Підвищення чутливості за рахунок варіювання стану поверхні веде до зміни концентрації носіїв заряду в об’ємі зерна, тобто характеристик перетворювача. Функції рецептора та перетворювача можна розділити у системах, які містять межу розділу між матеріалами з різними електронними властивостями. У таких системах-гетероструктурах електрична провідність контролюється висотою енергетичного бар’єру для носіїв заряду на гетеромежі. Процес хемосорбції впливає на електронний стан межі розділу, що й обумовлює виникнення газової чутливості. Перевага газочутливих напівпровідникових структур у порівнянні із сенсорами резистивного типу полягає також у можливості контролювати як опір, так і ємність шляхом варіювання напруги та частоти базового сигналу. Деякі приклади реалізації газових сенсорів із застосуванням різноманітних за природою матеріалів, що виявляють чутливість до головних класів газоподібних речовин, наведено у таблиці.

У газових сенсорах як гетероконтакти різнорідних матеріалів найбільш широко використовують так званий діод Шотткі – тобто систему метал/напівпровідник. Ретельно досліджені сенсорні властивості діоду Шотткі на основі коштовних металів з каталітичними властивостями (Pt, Pd) і монокристалічного силіцію або карбіду силіцію. Такі діоди чутливі до присутності слідових кількостей водню. Іншим прикладом є гетероконтакт напівпровідник/напівпровідник PbS/Si. В даному випадку чутливість до водню також зумовлена зміною концентрації носіїв заряду у шарі PbS при дисоціативному розчиненні водню. Чутливість до водню даних систем пов’язана, по-перше, з неможливістю більш складних молекул потрапити до

області гетеропереходу внаслідок дифузійних обмежень у кристалічних системах. Використання поруватих нанокристалічних систем на основі напівпровідникових оксидів знімає обмеження на дифузію газових молекул.

Механізм газової чутливості напівпровідникових матеріалів. У газових сенсорах резистивного типу використовують матеріали, яким притаманне оборотне змінення величини електропровідності залежно від складу газової фази. Процеси, що відбуваються при цьому, можна поділити на дві основні групи: процеси на поверхні напівпровідникових матеріалу та в його об'ємі. Перша група включає адсорбцію молекул газу, а також поверхневі хімічні реакції та приводить до зміни електронного стану поверхні. Друга пов'язана із зміною концентрації вільних носіїв заряду у приповерхневому шарі внаслідок електронного обміну з поверхнею, а також включає дифузію атомів і зміну концентрації об'ємних дефектів. Усі ці зміни внаслідок взаємодії напівпровідника з газовою фазою впливають на концентрацію носіїв заряду та їх рухливість, що веде до зміни електропровідності. Електрофізичні властивості напівпровідника, обмеженого поверхнею, здебільшого обумовлюються присутністю у зонній структурі особливого класу енергетичних рівней, так званих поверхневих станів, характеристика яких для поверхні оксидних матеріалів розглянута в роботах [10 – 12].

Таблиця

Матеріали електродів чутливих елементів газових сенсорів

Структура електрода	Етанол	Ацетон	H_2	O_2	CO	CO_2	NO	NO_2	C_mH_n	H_2S	H_2O	NH_3
1 Чутливі елементи на гетероконтактах												
1.1. Метал – діелектрик – напівпровідник												
$Pd\|SiO_2\|Si$	+	+	+				+					+
$Pt\|SiO_2\|Si$			+									
$Ru\|SiO_2\|Si$			+									
$Ir\|SiO_2\|Si$			+									
$Pd\|SiC\|Si$			+									
1.2. Напівпровідник – діелектрик – напівпровідник												
$SnO_2\|SiO_2\|Si$	+										+	+
1.3. Метал – напівпровідник												
$Pd\|Si$			+									
$Pd\|SnO_2$			+	+	+							
$Pd\|TiO_2$			+									
$Pt\|SnO_2$								+				
$Pt\|TiO_2$				+	+		+					
Примітка: як напівпровідник застосовують також GaAs, ZnO_2, SiO_2 та ін.												

1.4. Напівпровідник – напівпровідник												
PbS|Si			+									
WO_3|Si							+					
CuO|ZnO			+		+				+		+	
La_2CuO|ZnO			+		+						+	
CuO|SnO_2										+		
1.5. Допований напівпровідник – напівпровідник												
SnO_2(M)|Si			+		+			+		+		
Fe_2O_3(Au)|					+			+				
Fe_2O_3(Zn)|					+			+				
2. Матеріали чутливих елементів іншої природи												
SnO_2							NO_x		C_6H_6	+		
SnO_2(LaO_x)						+						
ZnO	+					+						
Поліанилін												+
$Na_2Ti_3O_7$-$LaSrMnO_x$				+								
Pt|WO_3|Si							+					
MO_x(оксиди)	+		+	+	+	+	NO_x		+	+	+	+
Вуглецевий композит									+			

Напівпровідникові оксиди, що використовують у газових сенсорах, являють собою полікристалічі матеріали з розміром зерен 10-100 нм. При зменшенні розміру кристалітів сенсорного матеріалу збільшується частка поверхневих атомів і, відповідно, ефективна поверхня адсорбенту, а також внесок поверхні в електрофізичні властивості. Кожний кристаліт вкривається шаром хемосорбованого кисню, внаслідок чого формується приповерхневий шар, збіднений носіями заряду, а також міжкристалітні енергетичні бар’єри для носіїв заряду, так звані подвійні бар’єри Шотткі. Провідність такої системи обумовлюється електронними властивостями об’єму кристалітів і транспортом носіїв через міжкристалітні бар’єри, тому існує два механізми провідності полікристалічного матеріалу: механізм поверхневих пасток та механізм бар’єрної провідності.

Дослідження на полікристалічних оксидах (SnO_2, ZnO) ефекта Холла [13] в умовах адсорбції газоподібних етанолу та нітроген діоксиду дозволило визначити внесок рухливості носіїв заряду в провідність матеріалу – зміна рухливості є малою порівняно із зміною концентрації носіїв заряду і не дає суттєвого внеску в електричний відгук. При цьому із зменшенням розміру кристалітів висота бар’єру суттєво знижується.

Механізм газової чутливості систем з гетеропереходами. Системи з гетеропереходами (гетероструктури) складаються з двох або більше шарів, які

різняться хімічним складом і електронними властивостями. Можна виділити наступні типи систем з гетеропереходами:

- Метал / діелектрик / напівпровідник (МДН-структури);
- метал / напівпровідник (діоди Шотткі);
- напівпровідник / діелектрик / напівпровідник;
- напівпровідник / напівпровідник.

При взаємодії гетероструктур з газовою фазою може змінюватись електронний стан як межі розділу, так і власне об'єму шарів, що складають структуру. У більшості випадків механізм виникнення електричного відгуку у гетероструктурах пов'язаний із зміною стану межі розділу та включає процеси на межі трьох фаз: тверде тіло 1 /тверде тіло 2 /газ. Тому важливим є питання про можливість досягнення гетеромежі молекулами газу. Це накладає відповідні обмеження на склад і мікроструктуру матеріалів для гетероструктур та на коло газів, що детектують.

Можна виділити два основних механізми газової чутливості гетероструктур: зміна роботи виходу електрону внаслідок формування дипольного шару з адсорбованих молекул та зміна положення рівня Фермі в об'ємі напівпровідника.

Стуктура метал / діелектрик / напівпровідник. Газова чутливість МДН структур базується на зміні роботи виходу електрону з металу при адсорбції молекул на межі розділу метал/діелектрик. Як металічний шар в таких структурах використовують метали з каталітичною активністю (Pt, Pd). В більшості випадків напівпровідником є силіцій, оскільки при термічному окисненні на його поверхні можна сформувати шари діелектричного оксиду.

Проникність шару паладію для атомів гідрогену, яка дозволяє їм досягати межі розділу M/SiO_2, є необхідною властивістю, що забезпечує чутливість структур. Адсорбція атомів гідрогену на на поверхні металу та межі розділу M/SiO_2 приводить до формування дипольного шару. МДН-структури на основі суцільних плівок металів чутливі виключно до водню або молекул, що можуть розкладатися на поверхні з утворенням водню, але чутливість зменшується в присутності газів, що знижують поверхневу концентрацію водню, наприклад кисню, монооксидів карбону та нітрогену [14, 15]. Застосування поруватих металевих плівок дає змогу детектувати молекули зі сталим дипольним моментом, такі як аміак, метанол, ацетон, воду [16, 17]. Окрім структур на основі платини і паладію досліджувались і МДН-структури на основі Ru та Ir [18].

Стуктура напівпровідник / діелектрик / напівпровідник. Прикладом стуктури напівпровідник / діелектрик / напівпровідник є $SnO_2/SiO_2/Si$, яку отримують з використанням двох методів: один шар – піролізом аерозолю (SnO_2), другий шар – методом аерозоль-гель (SiO_2) [19].

Стуктура метал / напівпровідник. У газочутливих діодах Шотткі (як і у випадку МДН-структур) використовують каталітично активні метали. Напівпровідниковий шар формують з різних матеріалів: традиційних (Si, GaAs) та оксидних напівпровідників (SnO_2, ZnO, TiO_2). У силіцієвих діодах використовують тонкий (20-30 Å) тунельно-прозорий шар SiO_2. Це попереджує утворення силіцидів (наприклад, Pd_2Si), які призводять до втрати чутливості, та зменшує густину власних поверхневих станів на гетеромежі. Звичайно діоди Шотткі чутливі до водню, однак є інформація щодо чутливості й до інших газів (O_2, CO, NO). Чутливість діоду Шотткі до адсорбції молекул газу пов’язана із зміною роботи виходу електрону при формуванні дипольного шару. Механізм утворення дипольного шару для діодів Шотткі аналогічний до МДН-структур.

Механізм газової чутливості діодів Шотткі на основі оксидних шарів відрізняється від вищезгаданого. Адсорбція газоподібних O_2, CO, H_2 приводить до зміни ємності гетероконтакту Pd/SnO_x та зсуву вольтфарадних характеристик *C-U* на ΔU. Аналогічні результати отримані для гетероконтактів на основі Pt, тоді як для Ag/SnO_x газова чутливість відсутня. Механізм газової чутливості пов’язують з хемосорбцією молекул кисню на гетеромежі Pd/SnO_x і формуванням подвійного електричного шару з негативно зарядженних іонів приповерхневої області. Аналогічні залежності отримані і для адсорбції CO. Такий самий механізм чутливості притаманний і діоду Шотткі Pt/TiO_2. Адсорбція кисню приводить до зміни величини прямого струму через діод, причому з підвищенням парціального тиску O_2 струм зменшується. Діодна структура $Pd/TiO_2/n$-Si при кімнатній температурі має аномально високу чутливість до гідрогену, основний внесок у формування сигналу приписують TiO_2. Інший механізм газової чутливості для структури Pt/SnO_2 [20], яка має високу чутливість до слідових концентрацій (на рівні ppb) до NO_2. Її пов’язують із зростанням розмірів шару, збідненого носіями заряду, у діоксиді олова при адсорбції NO_2.

Структура напівпровідник / напівпровідник. Гетероструктури напівпровідник / напівпровідник становлять значний інтерес для створення газочутливих матеріалів, хоча механізм їхньої чутливості значно складніший і не

завжди трактується однозначно. Більшість таких структур створено на основі оксидних напівпровідників, які зазвичай містять шари з різним типом провідності. Запропоновано два головних механізми їх газової чутливості - утворення дипольного шару на гетеромежі та зміна концентрації носіїв заряду в одному з шарів [21]. Прикладами можуть бути гетеропереходи, що при підвищених температурах діють за механізмом зміни об'ємного заряду в структурі PbS / Si, що чутлива до атомарного водню [20], та Pt/n-SiO_2/p-діамант [22], чутлива до кисню (роль платини полягає у промотуванні хемосорбції кисню). При кімнатній температурі чутливість до оксиду нітрогену виявляє система (Pt, Pd) / WO_3 / Si [23|, хоча авторам і не вдалося ідентифікувати, яка з двох гетеромеж відповідає за газову чутливість. Такі гетероструктури, як SnO_2(M)/p-Si, (M = Cu, Pd, Ni), що отримують шляхом піролізу аерозоля або магнетронного розпилювання на підкладку монокристалічного силіцію, чутливі до газоподібних діоксиду нітронгену, етанолу та ін. Гетероструктури на основі напівпровідникових оксидів з провідністю різнного типу p-M_1O/n-M_2O, наприклад p-CuO/n-ZnO, чутливі до H_2 та CO в
інтервалі температур 25-400 °C.

Висновки. Таким чином, накопичені у теперішній час відомості про властивості матеріалів на основі неорганічних структур свідчать, що їх міжфазові межі надзвичайно чутливі до стану та хімічного складу оточуючого середовища. Розвиток сучасних технологій надає широкі можливості для дизайну міжфазових меж. Переважну більшість сучасних робіт присвячено МДН-структурам на основі металів з каталітичними властивостями, хоча цікавими є і структури іншого типу, наприклад, на основі напівпровідникових оксидів. Перспективним вбачається застосування як аморфних металів, так і поруватих нанокристалічних напівпровідникових оксидів з високою питомою поверхнею (150 – 200 $м^2г^{-1}$). Структури з гетеропереходами хоча і є більш складними системами у порівнянні з резистивними датчиками, але до їх переваг слід віднести суттєво більший обсяг інформації, що може бути вихідним продуктом такого елемента. При цьому об'єм такої інформації обумовлюється можливостями реєстрації резистивної та ємнісної складових відгуків, що характеризуються польовими та частотними залежностями. Така структура, як єдиний елемент, може замінити лінійку або ж цілу матрицю резистивних елементів.

Роботу виконано за фінансової підтримки НТЦУ, проект № 3268.

Список літератури: **1.** *В.Ф.Киселев.* Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках.- М:Наука, 1970. **2.** *Р.Б. Васильев, Л.И.Рябова, М.Н.Румянцева.* Успехи химии, Т.73, 1019 (2004). **3.***Solid State Chemical Sensors.* (Ed. J.Janata). Academic Press, New York, 1985. **4.** *Р.В.Каттралл* Химические сенсоры. .- М:Научный мир, 2000.-144 с. **5.** *Б.Ф.Мясоедов, А.В.Давыдов*. Журн. аналит. химии, Т. 45**,** 1259 (1990). **6.** *Э.Е.Гутман.* Журн**.** физ. химии, Т.58, 801 (1984). **7.** *Chemical Sensor Technology*. (Ed. T.Seiyama). Elsevier, Amsterdam, 1988. **8.** *N. Yamazoe, J.Tamaki, N.Muira*. Mater.Sci.Eng, B.41, 178 (1996). **9.** *Ю.А.Вашпанов, В.А.Смынтина.* Адсорбционная чувствительность полупроводников.- Одесса: Астропринт, 2005.- 214 с. **10.** *T.Rantala, V.Lantto.* Surf. Sci. V.352-354**.** 765 (1996). **11.** *G.Blazer, T.Ruhl, C.Diehl.* Phisica A**,** V.266**,** 218 (1999). **12.** *J.N.Zemel.* Thin Solid Films, V**.**163**,** 189(1988). **13.** *R.Ranjines, V.Demarne, F.Levy.* Thin Solid Films, V.193/I94, 935 (1990). **14.** *J.Fogelberg, H.Dannetun, L.Ludstrom, L.G.Petersson.* Vacuum. V.41**,** 705 (1990). **15.** *M.Eriksson, L.G.Ekedal.* Sens. Actuators B, V.42**,** 217 (1997). **16.** *V.I.Filippov, A.A.Terentjev, S.S.Yakimov.* Sens. Actuators,B, V.28**,** 55 (1995). **17.** *I.Lundstrom, A.Spetz, F.Winquist.* Sens.Actuators B, V.1**,** 15 (1990). **18.** *I.Ludstrom.* Sens. Actuators A, V.56, 75 (1996). **19.** *M.Burgos, M.Langlet, C.Vautey.* Thin Solid Films V.347, 184 (1999). **20.** *U.Hoefer, H.Bottner, E.Wagner*. Sens. Actuators B, V.47, 213 (1998). **21.** *J.N.Zemel, B.Keramati, C.W.Spivak, A.D'Amico.* Sens. Actuators, V**.**1, 27 (1981). **22.** *Y.Gurbus, W.P.Kang, J.L.Davidson, D.V.Kerns.* Sens. Actuators B, V.35-36, 303 (1996). **23.** *W.Zhang, H.Uchida, T.Katsube.* Sens. Actuators B, V.49**,** 58 (1998).

Надійшла до редколегії 20.07.06

СОДЕРЖАНИЕ